

Rec'd PCT/JP 02 MAY 2005

PCT/JP 03/13606

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

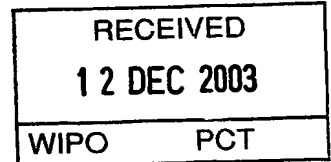
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 6 1 5 4

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 1 6 1 5 4 ]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社日立国際電気

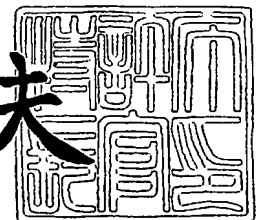


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 8 3 7 5

【書類名】 特許願  
【整理番号】 20210142  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/22

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立  
国際電気内

【氏名】 堀井 貞義

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立  
国際電気内

【氏名】 宮 博信

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001122

【氏名又は名称】 株式会社日立国際電気

## 【代理人】

【識別番号】 100090136

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 油井 透

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091362

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105256

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 清野 仁

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013653

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体デバイスの製造方法及び基板処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一つの反応物を基板上に供給する工程と、他の反応物を基板上に供給する工程と、これらの工程を複数回繰り返すことにより基板を処理する工程とを有する半導体デバイスの製造方法であって、

前記反応物の両方又は何れか一つは液体原料を気化部で気化させた原料ガスを含み、液体原料の気化部への 1 回の吐出動作における流量を固定化し、液体原料を気化部に間欠的に吐出させるように制御することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【請求項 2】

液体原料の気化部への 1 回の吐出動作における流量を、前記気化部で気化させた原料ガスの基板上への 1 回の供給動作に対応する流量と同等にしたことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体デバイスの製造方法。

【請求項 3】

基板を処理する処理室と、  
液体原料を収容する容器と、  
前記液体原料を気化させる気化部を有する気化器と、  
前記容器内に収容された液体原料を気化器へ供給する液体原料供給管と、  
前記気化器で気化した原料ガスを処理室内に供給する原料ガス供給管と、  
前記液体原料の気化部への 1 回の吐出動作における流量を固定化し、液体原料を気化部に間欠的に吐出させるよう制御する吐出駆動制御機構と、  
前記原料ガスとは異なる反応物を処理室内に供給する供給管と、  
前記原料ガスの処理室内への供給と、その後に行う原料ガスとは異なる反応物の処理室内への供給を複数回繰り返すよう制御する制御手段と、  
を有することを特徴とする基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体デバイスの製造方法及び基板処理装置に係り、特に液体原料を気化させた原料ガスを含む反応物を用いて基板を処理するものに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

一般に、液体原料を用いて基板を処理する半導体デバイスを製造するための基板処理装置には、液体原料を気化させる液体原料気化システムが必要となる。液体原料気化システムで液体原料を高温化して気化させたガス（以下、気化ガスと称す）は、液化するのを防ぐために、必要に応じて配管を加熱しなければならない。特に、原料が気化させた金属のガス状のものでは、蒸気圧が低く配管で冷やされて液化するので、配管を加熱する必要がある。このような気化ガスを使って基板を処理するには、気化ガスの流れを適切に制御する必要がある。気化ガスの流れを制御する最も簡単な方法は、バルブを用いる方法である。

**【0003】**

しかし、単純にバルブで気化ガスの流れを制御しようとした場合、バルブも加熱しなければならないが、一般に加熱できるタイプのバルブは寿命が短い。頻繁にバルブの開閉を繰り返すと、我々の試算によると100日の使用で、寿命が来てしまう恐れがある。また気化ガスをバルブで制御しても、気化ガス原料がバルブの内部、特に駆動部に吸着し、反応して、膜剥れを起こし、パーティクルが発生するという問題がある。このパーティクルのウェハ表面への付着は、半導体デバイスの最小加工寸法が小さくなるにつれ、チップの不良の原因になるため、極力避けなければならない。また、バルブを閉じている間は、気化ガスを搬送する配管の圧力が上昇し、ガスが液化する可能性がある。ここで発生した液体は、そのうち自己分解反応により、配管内部に成膜され、徐々に配管径がせまくなり、配管が詰まる恐れがある。

**【0004】**

そこで、バルブを用いて原料の流れを制御するには、気化する前の液体状態で制御することが考えられる。液体状態では原料を構成する分子の状態は活性化されていないので、気体の状態よりは成膜されにくいからである。一般に、液体原

料の流量制御には、流量情報によりフィードバック制御する方法がとられている。しかし、この液体原料のフィードバック制御は、流量制御対象が気化ガスである場合に比べて、制御性が非常に悪いという問題があった。そこで、従来、これを改善すべく種々の方法が提案されている。

#### 【0005】

例えば、CVD装置の液体金属気化ユニットであって、金属液体流量コントローラと気化器とを有し、流量コントローラはその流路を開閉するバルブをパルス幅及び周波数の両方により制御可能であり、流量コントローラにより制御された金属液体を微小粒として間欠的に気化器に投入している（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0006】

また、MOCVD法を用いた液体原料供給装置であって、圧電素子の駆動により体積が変化する圧力室と、この圧力室内に原料を導く導入部と、圧力室で圧縮された原料液体を噴出して気相化する噴出ノズルと、液体原料の噴出量を制御する制御部を有する。なお気化器は有さない。圧電素子に制御部の電源回路で発生させた駆動電圧パルスを印加して原料液体の噴出量を制御している（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0007】

また、CVD装置のマスフローコントローラであって、液相材料を所定流量で流出させるための制御信号を流量制御バルブに供給する制御装置と、流入した液相材料を液滴として出力する液滴出力構造を備える流量制御バルブを備え、液滴出力構造は液相材料を貯める圧力室と、圧力室の体積を変化させることが可能な振動板と、制御信号に対応した体積変化を生じ振動板を変形させる圧電素子とを有している（例えば、特許文献3参照）。

#### 【0008】

また、ALD (Atomic Layer Deposition) 法を用いた薄膜成長方法であって、反応物発生源から気化した反応物を第1導管を通じて反応室に導き、上記反応物を気相パルスの形態で、他の反応物の気相パルスと交互に繰り返し反応室に供給し、基板の表面と反応させて基板上に薄膜化合物を形成する。反応物の気相パ

ルスと気相パルスの中に、第1導管に接続する第2導管を通じて不活性ガスを第1導管に供給することにより、反応物発生源から第1導管を通して反応室内に至る気相反応物の流れに対して気相バリヤを形成し、この気相バリヤを用いてバブルレスで原料高速切換えを行っている（例えば、特許文献4参照）。

【0009】

【特許文献1】

特開 2002-173777号公報

【特許文献2】

特開 2002-175987号公報

【特許文献3】

特開 2000-121400号公報

【特許文献4】

特開 2002-4054号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上述した従来技術には次のような問題があった。特許文献1～特許文献3に記載された半導体デバイスの製造方法は、いずれも、1回の液体の吐出動作における流量は固定であり、液体原料を間欠的に吐出させるよう制御する吐出駆動制御機構を備えており、流量制御方法は吐出回数により制御するようになっている。しかし、上述したものは、いずれも複数の反応物を混合して一緒に基板に供給するプロセスを用いたCVD法やMOCVD法に適用することを前提としている。したがって、複数の反応物の切換えを想定していないため、ALD法などのように複数の反応物を切換えて供給するプロセスを用いたデバイス製造方法に適用する場合には、複数の反応物を高速に切換えることができず、CVD法やMOCVD法に比べて吐出回数が多くなるため、スループットを向上できないという問題があった。

【0011】

この点で、特許文献4に記載されたものは、気相バリヤを用いて反応物を高速に切換えることができるので、ALD法を用いた薄膜成長方法において、スルー

プットを向上することは可能である。しかし、気相バリアを用いて反応物である原料の高速切換えを行う場合、原料は供給し続けるので、反応室への原料導入時以外は原料を無駄に捨てることとなり、その分コストが高くなるという欠点があった。

#### 【0012】

本発明の課題は、複数の反応物の供給工程を複数回繰り返すことにより基板を処理するものにおいて、反応物である原料を無駄に捨てることなく、基板処理のスループットを向上させることが可能な半導体デバイスの製造方法及び基板処理装置を提供することにある。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

第1の発明は、一つの反応物を基板上に供給する工程と、他の反応物を基板上に供給する工程と、これらの工程を複数回繰り返すことにより基板を処理する工程とを有する半導体デバイスの製造方法であって、前記反応物の両方又は何れか一つは液体原料を気化部で気化させた原料ガスを含み、液体原料の気化部への1回の吐出動作における流量を固定化し、液体原料を気化部に間欠的に吐出させるように制御することを特徴とする半導体デバイスの製造方法である。

#### 【0014】

液体原料を気化する気化部に流入する液体原料の吐出量を直接制御しているので、より短時間に一定量の液体原料を気化させることができ、気化部からより短時間に一定量の原料ガスを基板上に供給することができる。したがって、液体原料を気化部で気化させたガスを含む複数の反応物の供給を複数回繰り返すことにより基板を処理する場合に、その繰り返しを高速に行うことができ、基板処理のスループットを向上できる。

#### 【0015】

第2の発明は、第1の発明において、液体原料の気化部への1回の吐出動作における流量を、前記気化部で気化させた原料ガスの基板上への1回の供給動作に対応する流量と同等にしたことを特徴とする半導体デバイスの製造方法である。液体原料の気化部への1回の吐出動作における流量を、反応物の基板への1回の



供給動作に対応する流量と同等とすると、制御が容易になる。

【0016】

第3の発明は、基板を処理する処理室と、液体原料を収容する容器と、液体原料を気化させる気化部を有する気化器と、容器内に収容された液体原料を気化器へ供給する液体原料供給管と、気化器で気化した原料ガスを処理室内に供給する原料ガス供給管と、液体原料の気化部への1回の吐出動作における流量を固定化し、液体原料を気化部に間欠的に吐出させるよう制御する吐出駆動制御機構と、前記原料ガスとは異なる反応物を処理室内に供給する供給管と、前記原料ガスの処理室内への供給と、その後に行う原料ガスとは異なる反応物の処理室内への供給を複数回繰り返すよう制御する制御手段と、を有することを特徴とする基板処理装置である。

【0017】

液体原料の気化部への1回の吐出動作における流量を固定化し、液体原料を気化部に間欠的に吐出させるよう制御する吐出駆動制御機構と、前記原料ガスの処理室内への供給と、その後に行う原料ガスとは異なる反応物の処理室内への供給を複数回繰り返すよう制御する制御手段とを備えれば、第1の発明の半導体デバイスの製造方法を容易に実施できる。

【0018】

第4の発明は、第1の発明において、液体原料の気化部への1回の吐出動作における流量を、前記気化部で気化させた原料ガスの基板への1回の供給動作に対応する流量よりも少なくし、吐出回数により流量を制御することを特徴とする半導体デバイスの製造方法である。液体原料の気化部への1回の吐出動作における流量を、反応物の基板への1回の供給動作に対応する流量よりも少なくし、吐出回数により流量を制御すると、1回の供給動作期間中に液体原料が気化部へ吐出されない非吐出期間が形成されて、その期間中、気化部の温度を回復させることができる。したがって、気化部の温度低下に起因して気化効率が下がることを防止できる。

【0019】

第5の発明は、第1の発明において、前記処理とは、一つの反応物を基板上に

供給して吸着させる工程と、基板上に吸着させた反応物に対して他の反応物を供給して反応を起こさせ膜を形成する工程と、を複数回繰り返す制御を行うことにより所望の膜厚の膜を形成するALD処理であることを特徴とする半導体デバイスの製造方法である。成膜工程と改質工程とを複数繰り返すことにより、所望の膜を形成する処理（以下、MRCVD処理又はMRCVD法という）等にも有効であるが、特に、吸着工程と成膜工程とを複数回繰り返すことにより所望の膜厚の膜を形成するALD処理では、1サイクルで形成される膜厚が決まっているため、MOCVD処理よりも吐出回数が多くなるが、繰り返し速度を上げることができるので、スループットの向上に大きく寄与できる。

#### 【0020】

第6の発明は、第3の発明において、さらに第2の発明、または第4の発明、または第5の発明の制御を行う制御手段を有することを特徴とする基板処理装置である。液体原料の気化部への1回の吐出動作における流量を、気化部で気化させた原料ガスの基板への1回の供給動作に対応する量と同等にするよう制御する制御手段を備えれば、第2の発明の半導体デバイスの製造方法を容易に実施できる。また、液体原料の気化部への1回の吐出動作における流量を、前記気化部で気化させた原料ガスの基板への1回の供給動作に対応する流量よりも少なくし、吐出回数により流量を制御する機能を前記制御手段に備えれば、第4の発明の半導体デバイスの製造方法を容易に実施できる。さらに、基板処理をALD処理とすべく、一つの反応物を基板上に供給して吸着させる工程と、基板上に吸着させた反応物に対して他の反応物を供給して反応を起こさせ膜を形成する工程とを複数回繰り返して制御する機能を前記制御手段に備えれば、第5の発明の半導体デバイスの製造方法を容易に実施できる。

#### 【0021】

第7の発明は、第1の発明～第6の発明において、液体原料を気化部へ圧送する圧力と気化部への1回の吐出動作における流量との相関関係を予め測定しておき、その相関関係に基づいて1回の吐出動作における流量を校正する機能を前記制御手段に備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法／基板処理装置である。制御手段に、圧力と流量との相関関係に基づいて流量を校正する機能を備

えたので、圧力変化の影響を受けずに、気化部への 1 回の吐出動作における流量を固定化することができる。

#### 【0022】

第 8 の発明は、第 1 の発明～第 7 の発明において、気化部と容器との間に液体流量計を設け、液体流量計に電氣的に接続された流量調節機構を有する吐出駆動制御機構を設置し、流量調節機構は液体流量計からの電気信号に基づいて、ある一定時間或いはある一定吐出回数の積分流量を計算し、経時的にその積分流量を監視し、気化部への 1 回の吐出動作における流量の経時的な変化を調節する機能を前記制御手段に備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法／基板処理装置である。制御手段に、気化部への 1 回の吐出動作における流量の経時的な変化を調節する機能を備えたので、吐出駆動制御機構や気化部の経時的变化の影響を受けずに、気化部への 1 回の吐出動作における流量を固定化することができる。

#### 【0023】

第 9 の発明は、第 1 の発明～第 8 の発明において、前記気化器を、液体原料を気化する気化部と、該気化部へ液体原料を送る流路と、前記気化部への液体原料の吐出／非吐出を弁の開閉により制御するとともに、開制御時に前記流路に送られる液体原料の流量を弁の開度調節により制御する弁体を一体的に有するインジェクション方式の気化器で構成し、前記弁体の開度調節を前記吐出駆動制御機構により行うことを特徴とする半導体デバイスの製造方法／基板処理装置である。弁体を一体的に有する気化器を用いて気化部へ送る液体原料を制御するようにしたので、弁体を別体に有する気化器と比べて、制御性がよくなり、優れた気化特性が得られる。また、弁体は開閉のみならず開度調整可能に構成されているので、液体原料の気化部への 1 回の吐出動作における固定化した流量の校正も可能である。

#### 【0024】

第 10 の発明は、第 1 の発明～第 9 の発明において、前記反応物のいずれか一つが前記液体原料を気化部で気化させたガスであり、前記反応物のいずれか他の一つが前記気化ガスとは異なる反応ガスである場合に、前記反応ガスの基板への

供給を弁の開閉により制御し、前記反応ガスの流量を流路に設けた絞りによって制御することを特徴とする半導体デバイスの製造方法／基板処理装置である。反応ガスを弁の開閉制御及び絞りによって制御すると、マスフローコントローラと比べて反応ガスをより高速に制御できる。したがって、基板上への気化ガスと反応ガスとの供給を複数回繰り返すことにより基板を処理する場合に、気化ガスのみならず、反応ガスの供給の繰り返しもより高速に行うことができるので、基板処理のスループットをより向上できる。この場合において、反応ガスをプラズマにより活性化して基板へ供給するときは、前記プラズマの生成に先立って予備プラズマを生成するようにしておくといよい。反応ガスを活性化する際、予備プラズマを生成しておく、本プラズマにより反応ガスを瞬時に活性化できる。したがって、反応ガスをプラズマにより活性化して基板へ供給する場合においても、基板処理のスループットをより向上できる。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0026】

図1は半導体デバイスの製造方法を実施するための装置であって、液体原料気化システムを採用した基板処理装置例のブロック図を示す。この基板処理装置で採用する半導体デバイスの製造方法は、一つの反応物を基板上に供給する工程と、他の反応物を基板上に供給する工程と、これらの工程を複数回繰り返すことにより基板を処理する工程とを有する方法である。

#### 【0027】

基板処理装置は、処理室1と、原料容器2と、気化器3と、液体原料供給管4と、原料ガス供給管5と、吐出駆動制御機構6と、反応ガス供給管7と、制御手段8とを有する。

#### 【0028】

処理室1は、その内部で基板が処理されるように構成され、ポンプ9に接続されて排気可能になっている。

#### 【0029】

原料容器 2 は、液体原料を収容し、収容された液体原料を He、Ar、N<sub>2</sub>などの不活性ガスの圧力で液体原料供給管 4 を介して気化器 3 に圧送するように構成される。

#### 【0030】

気化器 3 は、前記液体原料を高温化して気化させ、一つの反応物としての原料ガスを発生させる。気化器 3 は、液体原料を気化する気化部 31 と、気化部 31 へ液体原料を送る液体原料流路 32 と、気化部 31 への液体原料の吐出／非吐出を弁の開閉により制御するとともに、開制御時に液体原料流路 32 に送られる液体原料の流量を弁の開度調節により制御する液体流量コントロール用の弁体 33 と、弁体 33 より下流の液体原料流路 32 に接続されて気化部 31 へ送られる液体原料を希釈化するための希釈ガスを送る希釈ガス流路 34 とを一体的に有する。

#### 【0031】

希釈ガス供給管 10 は、図示しない希釈ガス供給源と気化器 3 の希釈ガス流路 34 とを接続し、希釈ガスを希釈ガス供給源からマスフローコントローラ 13 を介して気化器 3 へ供給するように構成される。

#### 【0032】

液体原料供給管 4 は、原料容器 2 と気化器 3 の液体原料流路 32 とを接続し、原料容器 2 内に収容された液体原料を液体流量計 11 を介して気化器 3 へ供給するように構成される。

#### 【0033】

原料ガス供給管 5 は、気化器 3 の気化部 31 と処理室 1 とを接続し、気化器 3 で気化した一つの反応物としての原料ガスを処理室 1 内の基板上に供給するように構成される。

#### 【0034】

反応ガス供給管 7 は、他の反応物としての反応ガスを供給する図示しない反応ガス供給源と処理室 1 とを接続し、反応ガスを処理室 1 内の基板上に供給するように構成される。反応ガスは反応ガス供給管 7 に設けたコントローラ機構 12 により流量制御される。このコントローラ機構 12 には、マスフローコントローラ

を用いてもよいが、液体原料を高速で流量制御する吐出駆動制御機構 6 及び気化器 3 に合わせて、動作速度が速いものを用いることが好ましい。

#### 【0035】

吐出駆動制御機構 6 は、気化器 3 の気化部 31 への 1 回の吐出動作における液体原料の流量を固定化し、液体原料を気化部 31 に間欠的に吐出させるように機能する。吐出駆動制御機構 6 は、そのためにプログラムで動く流量調節機構 61 を有し、この流量調節機構 61 を気化器 3 に電氣的に接続して、吐出駆動制御機構 6 からの指令により気化器 3 を動作させるようになっている。すなわち、流量調節機構 61 から、振幅、パルス幅、周期から構成されるパルスの電氣的信号を気化器 3 の弁体 33 に加えて、弁体 33 をオープンループ制御する。振幅に応じて弁体 33 の弁開度が決定され、パルス幅に相当する時間だけ弁が開いて液体原料が吐出される。また、周期により吐出回数が決定される。気化部 31 への液体原料の 1 回の吐出動作における流量は、これらの振幅、パルス幅によって固定化される。また、周期によって気化ガスを基板上に供給する 1 回の供給動作（1 ステップ）中での吐出回数が決定され、この吐出回数と前述した振幅・パルス幅とによって、1 ステップ中の吐出流量の総量が決定される。これらの値は使用者が予め流量調節機構 61 に設定することも、プログラムによって自動的に変更することも可能である。

#### 【0036】

上述したように、液体原料の気化部 31 への 1 回の吐出動作における流量は固定化するが、その固定化は、通常、所定の吐出圧力の下で決定される。しかし、吐出圧力の変動によって、固定化した流量を校正する必要がある場合もある。そのような流量を校正する必要がある使用形態によっては、流量の校正は、気化器 3 に一体的に設けた弁体 33 の弁の開度、すなわち振幅を調節することにより行うようになっている。なお、振幅のみならず、パルス幅、あるいは振幅及びパルス幅によって校正するようにしてもよい。

#### 【0037】

また、吐出駆動制御機構 6 や気化器 3 を長時間使用すると、吐出量に経時変化が生じるので、固定化した流量を調整する必要がある場合もある。そのような

吐出量の経時変化の調整を行うという使用形態によっては、吐出駆動制御機構 6 は、気化器 3 とだけでなく、前述した液体流量計 11 とも電氣的に接続して、吐出駆動制御機構 6 からの指令により弁の調整を行う。すなわち、液体流量計 11 で検出した流量を吐出駆動制御機構 6 に通知し、その通知に基づいてある決められた吐出回数の積算流量を流量調節機構 61 で監視する。その監視結果に応じて、吐出駆動制御機構 6 からの指令により気化器 3 の弁体 33 を制御して吐出量を調節する。

#### 【0038】

なお、吐出駆動制御機構 6 には、 $N_2$ などの不活性ガスを原料容器 2 へ供給する配管内の圧力を測定する圧力計 66 からの信号が入力されて、流量調節機構 61 は配管内の圧力を監視できるようになっている。

#### 【0039】

制御手段 8 は、気化器 3 で気化させた原料ガスの処理室 1 内への供給と、その後に行う原料ガスとは異なる反応ガスの処理室 1 への供給とを複数回繰り返すよう、コントローラ機構 12 と吐出駆動制御機構 6 とを制御するように構成される。

なお、図 1 中の液体流量計 11 及び気化器 3 に示した符号 AC は AC 電源を意味する。

#### 【0040】

上述したような基板処理装置における作用を説明する。

#### 【0041】

反応物の供給を複数回繰り返して成膜する成膜方法を、例示すれば、MRCVD 法と ALD 法がある。ALD 法は処理温度、圧力が低く、膜を 1 原子層ずつ形成していくことで、所望の膜厚の膜を形成する。これに対して、MRCVD 法は、ALD 法よりも処理温度、圧力は高く、薄い膜（数原子層～数十原子層）を複数回形成して、所望の膜厚の膜を形成する。温度が高いと MRCVD 法となり、温度が低いと ALD 法となる。本発明の半導体デバイスの製造方法は、これらの方法のいずれにも適用できる。

#### 【0042】

半導体デバイスは、上記基板処理装置を用いて、主に次の3つの工程を含む方法を実施することによって製造される。

- (1) 液体原料を気化した一の反応物である原料ガスを基板上に供給する工程
- (2) 他の反応物である反応ガスを基板上に供給する工程
- (3) 原料ガス供給工程、反応ガス供給工程を複数回繰り返す工程

以下、これらの工程を個別に説明する。

#### 【0043】

(1) 液体原料を気化した一の反応物である気化ガスを基板上に供給する工程  
予め吐出駆動制御機構6には気化部31へ吐出すべき流量値を設定しておく。そのうえで、処理室1をポンプ9で真空引きして所定圧にし、処理室1内の基板を所定の温度に加熱する。液体原料をN<sub>2</sub>ガスで原料容器2から液体原料供給管4に圧送して、液体流量計11を介して気化器3へ供給する。気化器3には、その弁体33に、吐出駆動制御機構6からのパルス振幅、パルス幅、周期から構成されるパルスの制御用電気的信号が加えられており、それにより弁体33が動作して、パルス幅に相当する時間、液体原料は気化部31へ吐出される。

#### 【0044】

ここで液体原料の1回の吐出動作における流量は固定化されているので、フィードバック制御により流量を可変する場合に比して、吐出動作の即応性が高い。また、1回の吐出動作における流量を固定化した液体原料をパルスの吐出させるようにしているので、1回の吐出動作における流量を固定化しても、吐出回数によって液体原料の供給量を調節できる。さらに、気化器3に通じる外部配管や、気化器3内の気化部31に通じる流路ではなく、液体原料を気化する気化部31へ吐出する液体原料の流量を直接制御しているので、気化器3に通じる外部配管や、気化器3内の気化部31に通じる流路に流入する液体原料の吐出量を制御する場合に比べて、より短時間に一定量の液体原料を気化させることができ、気化部31からより短時間に一定量の原料ガスを基板上に供給することができる。

#### 【0045】

- (2) 他の反応物であるガスを基板上に供給する工程



気化ガスの処理室内への供給後に、図示しない反応ガス供給源から他の反応物としての反応ガスを反応ガス供給管 7 に送ってコントローラ機構 12 を介して処理室 1 内の基板に供給する。コントローラ機構 12 によって流量制御する他の反応物は常温でガスであり液体ではない。したがって、コントローラ機構 12 にフィードバック制御となるマスフローコントローラを用いても制御性は良好である。その結果、短時間に一定流量の原料ガスを基板に供給するといった機敏な動作を保證できる。特に、コントローラ機構 12 に液体原料を高速で流量制御する吐出駆動制御機構 6 に合わせて、動作速度が速いものを用いると、より機敏な動作を保證できる。

#### 【0046】

##### (3) 気化ガス供給工程、ガス供給工程を複数回繰り返す工程

制御手段 8 によって、コントローラ機構 12 及び流量調節機構 61 を制御することによって基板上に気化ガスと反応ガスとの供給を複数回繰り返し、基板上に所望の膜厚の膜を形成する。

#### 【0047】

上述した半導体デバイスの製造方法によれば、気化ガスのみならず反応ガスも短時間に一定量を基板に供給できるから、複数のガスの切換えを高速に行うことが可能になる。したがって、実施の形態のように、複数のガスを切換えて供給するプロセスにおいて、基板成膜処理のスループットを向上できる。

#### 【0048】

図 2 に上述した基板処理装置に用いるのに適した気化器の構造例を示す。この気化器は流体流量コントロール用弁体が本体と一体的に設けられており、一般にはインジェクション方式の気化器と呼ばれる。気化器 3 は、気化器本体 30 と、液体原料の供給を制御する液体流量コントロール用の弁体 33 とを主に有し、弁体 33 の直下に気化部分を配置することにより構成してある。

#### 【0049】

気化器本体 30 は、液体原料を希釈ガスと混合させて霧化させたうえ、加熱して気化させる。気化器本体 30 は金属製の円柱状ブロックで構成される。その材料には、例えば、ステンレスや、これにテフロン（登録商標）コートをしたも

のなどが用いられる。気化器本体 30 の上面に液体充てん容器 35 と混合容器 36 とが設けられる。

#### 【0050】

液体充てん容器 35 は、弁体 33 の閉時に液体原料が溜められ、弁体 33 の開時に溜められた液体原料を混合容器 36 へ、その混合容器 36 の外周から均一に送り込むために設けられる。そのために液体充てん容器 35 は、気化器本体 30 の上面をリング状に凹ませて形成してある。液体充てん容器 35 の底部は、気化器本体 30 内に設けた液体原料導入路 37 を介して気化器本体 30 側面に設けた液体導入口 38 に通じている。弁体 33 が閉じているとき、液体充てん容器 35 に液体原料が溜められ、弁体 33 が開になると、液体充てん容器 35 と混合容器 36 とが連通されて、液体充てん容器 35 に溜められた液体原料が混合容器 36 に送り込まれる。弁体 33 の上下位置に応じて、送り込まれる液体原料の流量が変る。上記液体充てん容器 35、混合容器 36、液体原料導入路 37、液体導入口 38 から、本発明の液体原料流路 32 が構成される。

#### 【0051】

混合容器 36 は、液体充てん容器 35 から送り込まれた液体原料を希釈ガスと混合させて希釈し、混合容器 36 の底部に設けたオリフィス 39 から押し出す量を調節して、液体原料を気化させやすくするために設けられる。また、混合容器 36 を設けることで、弁体 33 が閉の状態でも、この混合容器 36 を中継させることで、気化器本体 30 内に常時希釈ガスが流れるようにしている。ここで、弁体 33 が閉のときでも気化器本体 30 内に希釈ガスを流すのは、弁体 33 が閉のとき、混合容器 36 および気化容器 40 から残留液体原料を排除するとともに、希釈ガスを常時流すことにより気化ガスの供給→停止、および気化ガスの停止→供給の切換え速度を高めるためである。なお、上記オリフィス 39 と気化容器 40 とから本発明の気化部 31 が構成される。

#### 【0052】

混合容器 36 は、リング状の液体充てん容器 35 の内側に、液体充てん容器 35 と同様に気化器本体 30 上面 42 を凹ませて形成してある。混合容器 36 の底部は、気化器本体 30 内に設けた希釈ガス導入路 34 を介して気化器本体 30 の

側面に設けた希釈ガス導入口 41 に通じている。希釈ガス導入路 34 は途中から導入路を絞って混合容器 36 に通じている。希釈ガス導入路 34 を途中で絞っているのは、希釈ガスの流速を上げて液体原料をオリフィス 39 から押し出すためである。希釈ガスは加熱された状態で気化器 3 に供給される。気化器 3 において希釈ガスを液体原料と混合させたときに液体原料が気化する程度の温度となるように希釈ガスは加熱される。「液体原料が気化する程度の温度」は、液体原料を気化させるのに最適な温度であり、その温度としては、液体原料種、気化器 3 の形状や熱容量でも異なるが、途中で奪われる熱を補うために、例えば気化温度よりも 10～20℃程度高い温度である。加熱された希釈ガスは希釈ガス供給管 10 に送られる。希釈ガス導入路 34 と希釈ガス導入口 41 とから、上記希釈ガス流路 34 が構成される。

#### 【0053】

また、混合容器 36 の底部は、オリフィス 39 を介して気化容器 40 と通じている。気化容器 40 はオリフィス 39 から霧状に噴出される液体原料を希釈ガスと混合して気化させるために設けられる。混合容器 36 と同様に気化容器 40 における混合も必須要件である。霧状に噴出された液体原料を、加熱された希釈ガスと混合しなければ、液体原料は十分に気化しないからである。気化容器 40 は、気化器本体 30 の厚さ方向に形成され、気化器本体 30 下面に設けた原料ガス導出口 43 と通じている。気化容器 40 は、オリフィス 39 を頂部とすると、頂部から下方に向けて漸次拡径する肩部と、この肩部と連続する同一径の胴部とを有する。

#### 【0054】

気化器本体 30 内にヒータ 44 が埋め込まれ、気化器本体 30 を液体原料の気化温度よりも低い温度に加熱するようになっている。ここで、気化温度よりも低い温度とは、気化温度よりも低いが、気化器本体の壁面に液体原料が吸着せず、壁面から脱離するような温度である。ここで、「気化温度」は原料によって異なるが、例えば PET ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )、Hf (MMP)<sub>4</sub> (Hf [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ]<sub>4</sub>) では 180℃、TDEAHf (Hf [ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ ]<sub>4</sub>) では 120℃である。また、「気化温度よりも低い温度」としては、例えば気

化温度よりも50℃くらい低い温度である。気化器本体30を加熱するのは、気化器本体30内に導入される液体原料や希釈ガスを保温するためである。また、気化器本体30を気化温度よりも低い温度に加熱するのは、気化器本体30内に導入される液体原料が、気化器本体30の熱によって自己分解し、気化器本体に成膜しないようにするためである。ヒータ44は、気化器本体30を均一に加熱できるように設けられることが好ましい。図示例では、ヒータ44は、絞り込んだ希釈ガス流路34の下流側と気化容器40のオリフィス39近傍側とをリング状に囲むように設けられる。また、気化器本体30の温度を液体原料の気化温度よりも低い温度に設定できるようにするために、気化器本体30に、気化器本体温度を測定する温度センサ45、例えば熱電対が設けられる。なお、ヒータ44は気化器本体30内に設ける代りに、気化器本体30の外周に設けても良い。

#### 【0055】

弁体33は、気化器本体30の表面を封止、又はその封止を解除することにより気化部31への液体原料の吐出動作における流量を制御する。弁体33は、シリンダ型をしており、液体充てん容器35および混合容器36の上部開口を覆うように、気化器本体30の上面42に気密に取り付けられる。弁体33は、シリンダ21と、弁としてのピストン22と、ピストンロッド23と、アクチュエータ24とを備える。シリンダ21は、気化器本体30上面42であって、リング状の液体充てん容器35の外周に、液体充てん容器35を取り囲むように気密に載置される。シリンダ21内に昇降自在にピストン22が嵌合される。シリンダ21内をピストン22が上昇して気化器本体30の上面42から離れて、空間25が形成されると、その空間25を介して液体充てん容器35と混合容器36とが連通して、液体充てん容器35の封止が解除される。ピストン22が下降して気化器本体30の上面42に圧接されると、液体充てん容器35と混合容器36との連通は断たれて、液体充てん容器35は封止される。白抜き矢印で示すピストン22の昇降動作は、アクチュエータ24によってなされる。このアクチュエータ24に加えられる振幅、パルス幅、周期から構成されるパルスの電気的信号によって、液体原料の気化部31への吐出動作における流量が決まる。なお、弁体33は、一般的に使用されるシリンダ型を採用しているが、シリンダ型以外

のバルブを採用してもよい。上記液体導入口 38、液体原料導入路 37、液体充てん容器 35 で液体原料流路 32 が構成される。

#### 【0056】

上記のような気化器 3 の構成において、搬送気体を原料容器 2 に供給することにより、原料容器 2 内の液体原料が加圧され、必要に応じて保温された液体原料供給管 4 を通して気化器 3 に供給される。また液体原料を希釈する希釈ガスは加熱され、保温された希釈ガス供給管 10 を通して気化器 3 に供給される。気化器 3 に供給された液体原料と希釈ガスとは気化器 3 で混合されて、加熱されて気化する。気化した原料ガスは気化器 3 から保温された原料ガス供給管 5 を通って処理室 1 に供給されつつ排気される。このとき、気化ガスは基板上の成膜に寄与する。

#### 【0057】

次に上述した気化器 3 の構成の作用について説明する。弁体 33 は閉じてピストン 22 が下降して点線位置にあり、液体充てん容器 35 は封止されている。液体原料は、液体導入口 38 から気化器本体 30 内に圧入され、液体原料導入路 37 を通って封止された液体充てん容器 35 に溜められている。液体原料をオリフィス 39 から噴出するには、ピストン 22 を実線位置まで上昇させて液体充てん容器 35 の封止を解除し、シリンダ 21 内の気化器本体 30 上面 42 に空間 25 を形成して、この空間 25 を介して液体充てん容器 35 と混合容器 36 とを連通させる。この連通により液体充てん容器 35 に溜められた液体原料は、混合容器 36 に流れ込む。

#### 【0058】

一方、加熱された希釈ガスは、弁体 33 の開閉にかかわらず、常時、気化器本体 30 に供給されている。すなわち、希釈ガスは、希釈ガス導入口 41 から希釈ガス導入路 34 を通り、途中で流速を高められて、混合容器 36 に流入し、流入後、オリフィス 39 を経て気化容器 40 から原料ガス導出口 43 を介して排出されている。

#### 【0059】

したがって、弁体 33 が開き、液体充てん容器 35 と混合容器 36 とが連通し

て、混合容器 36 に液体原料が流れ込むと、液体原料は流速の高められた希釈ガスと混合容器 36 で直ちに混合される。混合された液体原料は気化しやすい量となるように希釈され、希釈ガスによりオリフィス 39 から気化容器 40 へ押し出される。このとき液体原料はオリフィス 39 から気化容器 40 へ霧状に噴出されて、気化容器 40 で液体原料と一緒に押し出された希釈ガスと混合される。液体原料は細かい霧状となっているので、液体原料は加熱された希釈ガスによって気化温度にまで高められて一瞬のうちに気化する。気化した原料ガスは、原料ガス導出口 43 から矢印に示すように排出される。

#### 【0060】

このようにして吐出駆動制御機構 6 から気化器 3 の弁体 33 のアクチュエータ 24 にパルス幅、振幅、周期から構成される電気的信号指令が送られ、気化器 3 内部では、この指令どおり、ピストン 22 が上下に操作され、ピストン 22 が上方操作されたとき、液体充てん容器 35 に溜まっている液体原料が混合容器 36 に瞬時に吐出され、オリフィス 39 を通って気化容器 40 で気化される。

#### 【0061】

上述したようなインジェクション方式の気化特性を、他の方式の気化特性と比較して説明すれば、次の通りである。例えば、液体流量コントローラを気化器と別体に設けて両者を配管で接続した気化ユニットを用いた特許文献 1 では、二つの要素間に液体が流れるための時間差や、配管の液体残留物によって、図 3 (A) に示すように、コントローラの指示 (a) におりの気化特性が得られず、(b) のように立下がりが見られる。この点で、実施の形態の気化器 3 では、液体流量コントロール用の弁体 33 の直下に気化部分を配置するので、そのような時間差や液体残留部の影響を大幅に低減でき、その結果、図 3 (B) に示すように、吐出駆動制御機構 6 の指示 (a) におりの、立下がりが見えない急峻な気化特性 (b) を得ることができる。

#### 【0062】

ところで、本発明において、1 回の吐出動作における流量は、液体原料を気化器 3 までに圧送する N<sub>2</sub> の圧力に依存する。したがって、1 回の吐出動作における流量を N<sub>2</sub> の圧力にかかわらず固定化するためには、圧送 N<sub>2</sub> の圧力と液体原料

の 1 回の吐出動作における流量との相関関係を予め求め、その関係から吐出流量を校正する必要がある。

#### 【0063】

その方法を図 1 を用いて具体的に説明する。同図の  $N_2$  の圧送圧力をある一定圧力に保ち、ある決められた弁体 33 の開度で、数百から数千回を数十 Hz の速度で吐出させ、吐出駆動制御機構 6 は、その際の流量変化を液体流量計 11 からの流量通知に基づいて観測し、その積分値を積算流量として用い、1 回の吐出量を求める。ここで、通常の流量制御は、液体流量計 11 をマスフローコントローラで構成し、マスフローコントローラと気化器 3 とを点線でしめすように電氣的に接続して、気化器 3 に流入する流量をマスフローコントローラにフィードバック制御するというものである。しかし、ここでは×印で示すように結線をせず、そのような通常の流量制御は行わない。なお、上記速度で吐出させると、液体の流量が高速で変動するので、液体流量計 11 の示す値に信頼性がないことがある。その場合は、液体原料を保管している原料容器 2 の重さの変動で流量を観測する必要がある。具体的には、図 10 に示すように、原料容器 2 の下に重量計 62 を配置し、原料容器 2 への配管は、フレキシブルの配管を用い、原料容器 2 の重量変動が正確に重量計 62 に反映されるようにする。

#### 【0064】

上記方法で、弁体開度をパラメータとした  $N_2$  圧送圧力に対する吐出流量の関係を数パターン測定すると、図 9 のような流量特性を得ることができる。この流量特性に基づいて、必要な吐出流量を得るために必要となる  $N_2$  の圧送圧力と弁体の開度を決定する。この場合、この流量特性を電子的なデータ（ルックアップテーブル）として吐出駆動制御機構 6 に保持し、使用者がこの吐出駆動制御機構 6 に 1 回の吐出動作における流量を設定する。吐出駆動制御機構 6 に組み込まれたプログラムが、圧力と弁体の開度を上記ルックアップテーブルから求めて、それらの値になるように制御することにより、設定流量を校正する。

#### 【0065】

上述したように液体圧送の圧力と吐出流量の関係に基づいて流量を校正するようにしたので、 $N_2$  の圧送圧力が変動しても、液体原料の気化部 31 への 1 回の

吐出動作における流量を固定化できるようになる。ところで、1回の吐出動作における流量は経時的に変化することもある。流量の経時的変化を改善するためには、経時的に流量を監視し、吐出量を調節する必要がある。

#### 【0066】

図10は、そのような流量の経時変化の改善を図った基板処理装置例のブロック図を示す。図1に示す基板処理装置と異なる点は、吐出駆動制御機構6と電気的に接続される上位の制御装置63を設けた点である。この上位の制御装置63には、N<sub>2</sub>ガスボンベ64と原料容器2とを接続するN<sub>2</sub>ガス供給管67内の圧力を測定する圧力計66から圧力通知がなされる。また、原料容器2の下に配置されて容器の重量を測定する重量計62からの重量通知がなされる。また、液体原料供給管4に設けられて液体原料供給管4内を流れる液体の流量を測定する液体流量計11からの流量通知がなされる。他方、上位の制御装置63からは、N<sub>2</sub>ガスボンベ64と原料容器2とを接続するN<sub>2</sub>ガス供給管67に設けられたマスフローコントローラ65へ流量指示がなされる。また、吐出駆動制御機構6へ振幅（弁体の開度）、パルス幅、周期の指示がなされるように構成される。

#### 【0067】

上位の制御装置63は、液体流量計11からの流量通知の電気信号に基づいて、数百～数万回の吐出回数にあたる積算吐出流量を計算する。この積算吐出流量を記憶しておき、1回の吐出量に経時的に変化がないか監視しておく。もし、変化があり、その変化が経時変化の校正が可能である数～十数パーセントの許容範囲内であれば、気化器3又は吐出駆動制御機構6の特性に変化があったものとし、1回の吐出量の経時的な変化を調節する弁体の上下動指示を気化器3に与えて、弁体33の開度を調節する。しかし、その変化量が許容範囲を超えるようであれば、気化器3の寿命を示すアラームを表示し、気化器3の交換を促すようにする。なお、上述した吐出駆動制御機構6の特性の変化は、例えば、吐出駆動制御機構中に使用されているピエゾバルブの劣化により起こる。ピエゾバルブは強誘電体で構成されており、強誘電体は長時間の動作を続けていると、疲労するためである。

#### 【0068】



この図 10 に示す実施の形態によれば、上位の制御装置 63 により、液体流量計 11 からの電気信号に基づいて一定時間／一定吐出回数の積分流量を計算し、その積分流量を監視して、1 回の吐出量の経時的な変化を調節するので、液体原料供給システムの信頼性を高めることができ、ウェハの処理精度を常に維持できる。

#### 【0069】

なお、前述した流量特性のルックアップテーブルは、図 10 に示すようなシステムにおいては、吐出駆動制御機構 6 に保持するのではなく、吐出駆動制御機構 6 と電氣的に接続される上位の制御装置 63 に保持し、使用者がこの制御装置 63 に流量を設定することにより、それに組み込まれたプログラムが圧力と弁体 33 の開度をこのルックアップテーブルから求め、吐出駆動制御機構 6 に指示を与えるようにするとよい。

#### 【0070】

なお、本発明において、液体原料の気化部への 1 回の吐出動作における流量を固定化するにあたって、固定化するのは、気化器 3 に対する流量ではなく、気化器 3 の気化部 31 に対する流量である。したがって、気化器 3 は弁体一体型のものに限定されず、弁体 33 が別体のものにも適用可能である。

#### 【0071】

上述した実施の形態では、半導体デバイスの製造方法を、複数のガスを供給し、この供給を繰り返して成膜するプロセスに限定したが、そのプロセスとしては MRCVD 法、ALD 法のどちらにも限定しないという一般的な説明を行った。ここでは、さらに本発明を ALD 法に限定した具体的な説明を行う。

#### 【0072】

図 4 及び図 5 は、本発明を適用すると特にメリットが大きい ALD 装置の構成例を示す。この例では、基板としてのウェハ上に酸化膜をつける場合を想定している。

#### 【0073】

ALD 装置は、図 4 に示すようなクラスタ型半導体製造装置で用いられることが多い。この装置は、大気ウェハ搬送機 16、ロードロック室 17、真空搬送室

18、処理室1から主に構成される。処理室1には、液体原料を流量制御するとともに気化して供給する反応物供給システム19と、反応ガスとして用いられる活性化された酸素を生成するリモートプラズマユニット20が取り付けられている。

#### 【0074】

ウェハカセット15から、大気ウェハ搬送機16へとウェハが渡され、ロードロック室17にウェハが入れられ、ここで、ロードロック室17は大気から真空へと排気される。次に、真空搬送室18を経由して、処理室1にウェハが搬送される。処理室1で気化ガスと活性化された酸素とを交互に切換えて供給して、所望の厚さの膜をウェハ上に成膜する。成膜後は、上述した流れと逆の流れで、ウェハがウェハカセット15へと戻される。

#### 【0075】

図5に、図4の要部を構成する真空搬送室18、反応物供給システム19、リモートプラズマユニット20、処理室1の詳細図を示す。

#### 【0076】

真空搬送室18は、室内に搬送ロボット26を備える。搬送ロボット26は伸縮自在で旋回自在なアーム27を有し、アーム27上にウェハWを保持して搬送するように構成される。真空搬送室18の一侧はロードロック室に連結され、他側は処理室1に連結される。搬送ロボット26は、ロードロック室から処理前のウェハWを受け取り、処理室1に搬送して、サセプタ56上に移載する。また、処理室1から処理済みのウェハWを受け取り、ロードロック室に搬送して、移載する。

#### 【0077】

A L D法では、図6に示すように、原料供給、パージ、反応ガス供給、パージの4つのステップを反応物導入シーケンスの1サイクルとして、成膜を繰り返す。この反応物供給ステップに反応物供給システム19を用いる。反応物供給システム19は、リモートプラズマユニット20へリモートプラズマ源を供給して反応ガスとしての活性化された酸素を処理室1へ供給する反応ガス供給システム28と、液体原料を気化して処理室1へ供給する液体原料気化システム29との2

系統から構成される。

【0078】

反応ガス供給システム 28 は、ここでは概略的に示されているが、マスフローコントローラ 46、47 をそれぞれ設けた酸素 ( $O_2$ ) ガスを供給する  $O_2$  供給管 48 と、アルゴン ( $Ar$ ) ガスを供給する  $Ar$  供給管 49 とから主に構成される。 $Ar$  ガスは放電用のガスであり、リモートプラズマユニット 20 によって、 $O_2$  は  $Ar$  プラズマにより活性化される。リモートプラズマユニット 20 は、 $O_2$  供給管 48 と  $Ar$  供給管 49 とから供給される  $O_2$  ガス、 $Ar$  ガスのうちの  $Ar$  が放電を起こしてプラズマを形成し、このプラズマにより  $O_2$  を励起して活性化する。活性化した  $O_2$  は  $Ar$  プラズマとともに、リモートプラズマユニット 20 から反応ガス供給管 50 へ供給される。

【0079】

この活性化された酸素は、吐出駆動制御機構により制御される液体原料の制御速度と合わせるために高速制御するが、その高速制御はプラズマを ON/OFF 制御することによって行う。反応ガス供給システム 28 は、具体的には、図 11 に示すように構成され、このシステムを用いて、図 12 に示すシーケンスに従い、高速に活性化した酸素を処理室へ送り込む。

【0080】

図 11 の反応ガス供給システムは、リモートプラズマユニット 20 と配管 72、70 とを備える。配管 72 は  $Ar$  を流し、配管 70 は酸素  $O_2$  とアルゴン  $Ar$  との混合ガスを流す。リモートプラズマユニット 20 の導出側には反応ガス供給管 50 が接続されて活性化された酸素を反応ガス供給管 50 を介して処理室へ供給する。リモートプラズマユニット 20 の導入側には前述した配管 70 が接続され、この配管 70 に配管 72 が合流接続されて、 $O_2$  と  $Ar$  の混合ガスをリモートプラズマユニット 20 に供給する。

【0081】

$O_2$  供給管 48 と  $Ar$  供給管 49 とは合流接続されて前述した配管 70 に接続される。混合ガスを流す配管 70 には上流側から下流側にわたって混合器 74、第 2 バルブ 75、絞り 73 が設けられる。絞り 73 は配管 72 との合流接続点の

上流側に設けられる。また、配管 72、O<sub>2</sub>供給管 48、及び Ar 供給管 49 にはマスフローコントローラ 71、46、47 がそれぞれ設けられ、O<sub>2</sub>供給管 48、及び Ar 供給管 49 にはさらに第 2 バルブ 76、第 3 バルブ 77 がそれぞれ設けられる。

#### 【0082】

配管 72 から導入される Ar は常にリモートプラズマユニット 20 を通って処理室へ流している。これは、リモートプラズマユニット 20 内に、もう一方の原料である気化ガスが拡散されて入ってこないようにするためである。もし、気化ガスが入ってきた場合には、プラズマによって反応を起こし、パーティクルの原因となるからである。

#### 【0083】

また、混合器 74 には、第 1 バルブ 75 が閉の状態、第 2 バルブ 76 と第 3 バルブ 77 を一定時間開け、Ar と酸素 O<sub>2</sub> の混合気体を封じ込め、第 2 バルブ 76 および第 3 バルブ 77 を閉じておく。これは、第 1 バルブ 75 を開にした場合に、いきなり多量の酸素がリモートプラズマユニット 20 に導入された場合、プラズマが消える可能性があるからであるが、リモートプラズマユニット 20 の能力により、不要な場合もある。

#### 【0084】

また、第 1 バルブ 75 とリモートプラズマユニット 20 の間の配管 70 には、流路断面を調節して混合ガスの流量を調整するための絞り 73 を入れ、多量のガスが流れないようにしてある。すなわち流量を固定化している。図 6 のシーケンスにおける反応ガスの導入時には、図 12 に示すように、プラズマを ON し、第 1 バルブ 75 を開き、Ar と酸素 O<sub>2</sub> の混合ガスを流し、反応ガスの導入の停止時には、プラズマを OFF し、第 1 バルブ 75 を閉じる。ここで、プラズマ ON の場合に、瞬時にプラズマ（これを本プラズマという）を生成するために、図 13 のように、小型のプラズマ発生器 78 をリモートプラズマユニット 20 の上流側の配管 70 に設置し、高周波電源 79 から微小電力を投入して、わずかにプラズマ（予備プラズマ）を生成しておくことが有効である。図 14 に小型プラズマ発生器 78 を示すが、数百  $\mu$ m ～ 数 mm 程度離れた端子 80、81 間に高周波電

源 79 から小電力を投入し、微小のプラズマを生成する。

#### 【0085】

このように反応ガスをマスフローコントローラで制御するのではなく、予め流量を設定した絞り 73 によって活性化した酸素を流量制御し、予備プラズマ及び本プラズマにより瞬時に酸素  $O_2$  を活性化するので、活性化した酸素を高速に処理室へ送り込むことが可能となる。

#### 【0086】

ここで説明を再び図 5 へ戻す。液体原料気化システム 29 は、原料容器 2、液体流量計 11、気化器 3、液体原料供給管 4、マスフローコントローラ 13 を設けた希釈ガス供給管 10、ヒータ 14 から構成される。液体原料を  $N_2$  ガスで原料容器 2 から液体原料供給管 4 に圧送して、液体流量計 11 を介して気化器 3 へ供給する。ここで、気化器 3 が吐出駆動制御機構によって制御され、パルス幅に相当する時間、液体原料は 1 回の吐出動作における流量が固定化されて気化器 3 の気化部へ吐出される。液体原料は、希釈ガス供給管 10 から供給される希釈ガス  $N_2$  と混合され希釈され、気化部へ吐出される。気化部で気化された気化ガスは、パルスの制御用電気的信号に応じて間欠的に原料ガス供給管 5 に導入される。

#### 【0087】

ヒータ 14 は、液体原料供給管 4、原料ガス供給管 5、及び希釈ガス供給管 10 に設けられ、必要に応じて配管を加熱し、内部を搬送される液体またはガスの温度が低下しないように加熱する。

#### 【0088】

処理室 1 は、枚葉式で例えば 1 枚の基板を処理するように構成される。処理室 1 の一側部にゲートバルブ 51 を介して真空搬送室 18 に通じるウェハ搬送口 52 が設けられる。処理室 1 の他側部には、排気口 53 が設けられ、ポンプ 9 によって処理室 1 を排気可能にしている。処理室 1 の上部にはシャワーヘッド 53 が設けられ、このシャワーヘッド 53 に原料ガス供給管 5 と反応ガス供給管 50 が接続され、これらの供給管 5、50 からシャワー状に 2 種類のガスをウェハ W 上に供給できるようになっている。また、シャワーヘッド 53 には、図示していな

いが、パージガス供給管が接続され、パージガスを処理室 1 内に導入してウェハ W 上に供給できるようになっている。

#### 【0089】

ヒータユニット 54 は、ウェハ W を保持して加熱し、処理室 1 内に上下矢印で示す方向に昇降自在、かつ矢印で示すように回転自在に設けられる。ヒータユニット 54 は、ユニット本体 55 と、ユニット本体 55 上部に設けられてウェハ W を保持するサセプタ 56 と、ユニット本体 55 内部に設けられてサセプタ 56 を介してウェハ W を加熱するヒータ 57 とから構成される。なお、ユニット本体 55 内部からは、ウェハ W 温度を制御するために必要な光ファイバ 58 や熱電対 59 などが処理室 1 の外部に引き出されている。成膜時は図示するように、ウェハ W をシャワーヘッド 53 の近傍位置に来るようにヒータユニット 54 を上昇させ、搬送時はサセプタ 56 がウェハ搬送口 52 に臨む位置に来るように下降する。

#### 【0090】

上記した ALD 装置の作用を説明する。真空搬送室 18 に取り付けられた搬送ロボット 26 が、ロードロック室からウェハ W を取り出す。ウェハ W を処理室 1 に搬送するには、サセプタ 56 とヒータ 57 から構成されるヒータユニット 54 が下降し、ウェハ搬送口 52 とサセプタ 56 表面をほぼ同じ高さにし、ゲートバルブ 51 を開き、搬送ロボット 26 のアーム 27 がウェハ W を処理室 1 へ送り込む。その際、サセプタ 56 から 3 本の突き上げピン（図示せず）が下から上がってきてウェハ W を保持する。次に、搬送ロボット 26 のアーム 27 を処理室 1 から取り出し、ゲートバルブ 51 を閉じる。ポンプ 9 により処理室 1 内を排気口 53 を介して真空引きする。

#### 【0091】

ヒータユニット 54 を上昇して、突き上げピンを下方に下げ、ウェハ W をサセプタ 56 上に移載する。ヒータユニット 54 をさらに上昇して、サセプタ 56 上に保持されたウェハ W を、シャワーヘッド 53 との間隔が、例えば 10 mm ～ 20 mm になる位置まで移動する。そして、ウェハ W をサセプタ 56 とともに回転させる。この際、ヒータ 57 は固定されている。ウェハ W を回転させるのは、ヒータ 57 の加熱によるウェハ面内温度不均一性を緩和させるためである。処理室

内が所定圧力となり、ウェハWの温度がサセプタ温度に近づきほぼ一定になったら、ALD法による成膜プロセスを行う。

#### 【0092】

ALD法では、図6に示すように、原料供給、パージ、反応ガス供給、パージの4つのステップを1サイクルとして、成膜を繰り返す。この反応物供給ステップに液体原料気化システム29と反応ガス供給システム28とを用いる。

#### 【0093】

##### (1) 原料供給ステップ

液体原料気化システム29によって、原料容器2から液体原料を気化器3の気化容器31に吐出して気化し、気化した原料ガスAを処理室1に導入し、ガス原料をウェハWの表面に吸着させる。

##### (2) パージステップ

吸着後、不活性ガスなどからなる非反応物を処理室1内に導入して、処理室1内の余分なガスAを排気口53から排出して取り除く。

##### (3) 反応ガス供給ステップ

余分なガスAを取り除いた後、基板に吸着したガス原料と反応を起こし、酸化薄膜を形成させることができるプラズマ励起した反応ガスB（活性化した酸素O<sub>2</sub>）を反応ガス供給システム28から処理室1に導入して、ウェハ表面反応により薄膜の1原子層をウェハ上に形成させる。

##### (4) パージステップ

1原子層を形成後、不活性ガスなどからなる非反応物を処理室1に導入して、処理室1内の余分なガスBおよび反応副生成物を排気口53から排出して取り除く。

#### 【0094】

この(1)～(4)のステップを1サイクルとして、所望の膜厚に達するまで、複数のサイクル処理を行う。所望の膜厚になったら、ヒータユニット54の回転を停止し、サセプタ56の表面の高さが、ウェハ搬送口52と同じくらいの高さになるように下げる。引き続き、突き上げピンを上げてウェハWをサセプタ56から離し、ゲートバルブ51を開けてウェハWを搬送ロボット26により処理

室 1 から取り出す。

【0095】

このALDのような方法においては、決められたある条件においては、1 サイクルにおいて形成される膜厚は決まっており、要求される時間内に所望の膜厚を形成するためには、要求される時間内に必要なサイクル数の処理を行うことが必要になってくる。要求される時間内に必要なサイクル数を行うためには、1 サイクルあたりの時間が必然的に決まってくるが、生産に関する経済性を満足する時間あたりの成膜可能枚数、つまりスループットを達成するには、1 サイクルあたりの時間に対し、例えば1 秒以内が要求される場合がある。

【0096】

この場合、上記ガスA、Bおよび非反応物は、各ステップに要する時間を同じとすると、4 分の1 秒間だけ処理室1 に供給されなければならない。ガスAが液体を気化させて生成するものである場合、4 分の1 秒間だけ一定流量を流すといった機敏な動作が必要になってくる。この点で、上述したALD装置の液体原料供給システム19では、吐出駆動制御機構からの吐出指令でオープンループ制御しながら気化部31への吐出量を制御することにより、4 分の1 秒間だけ一定流量を流すといった機敏な動作を容易に実現できる。また、反応ガス供給システム28でも、絞り73とプラズマのON/OFF制御で処理室1への流量を制御することにより、4 分の1 秒間だけ一定流量を流すといった機敏な動作を容易に実現できる。したがって、実施形態の反応物供給システム19は、特にALD法に用いることが好ましい。

【0097】

また、ALD法では、図6に示すようなシーケンスでガスを切替えるが、原料導入後のパージのサイクルでは、残留した余分な原料を完全に排気することが望まれる。コントローラが気化器と別体の従来方式をALD法に適用した場合では、図3(A)(b)のように気化特性の立下がりがないため、原料がパージシーケンス中でも導入されつづけ、処理室1から十分に原料ガスを排気させることができない。これに対し、コントローラが気化器と一体の実施の形態による方式では、図3(B)(b)のように、原料を吐出駆動制御機構6の指令に対して応



答性良く液体原料を封止できるので、パージシーケンス中に処理室1から完全に原料を排気することが可能となる。また、反応ガスである活性化した酸素 $O_2$ も同様にパージシーケンス中に処理室1から完全に原料を排気することが可能となる。

#### 【0098】

また、ALD法は、成膜機構にセルフリミットがかかっているので、1サイクルあたりの成膜膜厚は数Å～十分の数Åになる。そのため、単位時間あたりの成膜レートを向上させるには、図6に示すような1サイクルの周期をできるだけ短くする必要がある。この見地からするとオープンループ制御で高速に原料の吐出／非吐出（導入／封止）を制御できる実施の形態の方式は、フィードバック制御方式に比べて優位にある。また、最近では、成膜機構にセルフリミットがかからない場合でも、短時間の原料導入による原子層に近い単位での成膜、反応ガス導入による酸化あるいは窒化や、不純物除去を繰り返す処理もALDと呼ぶことがあるが、これらの方式にも、本発明を適用することができ、これらも従来方式に比べて優位である。なお、短時間の原料導入による原子層に近い単位での成膜と不純物除去を繰り返す処理としては、例えば、有機液体原料を気化したガス供給による成膜と、プラズマ励起ガス供給による改質とを繰り返すMRCVD法がある。

#### 【0099】

また、ALD成膜のための装置の実施例としては、前述したように、特許文献4のようにバルブレスで気相バリアを用いて原料高速切換を行うようにする方法もあるが、この場合、原料は供給し続けるので、処理室への原料導入時以外は原料を無駄に捨てることとなり、その分コストが高くなるというデメリットがある。この点で、実施の形態による弁体ないしバルブ切換え方式では、原料を処理室に導入する場合だけしか原料を消費しないので、原料資源の有効利用が図れる。

#### 【0100】

ところで、上述したALD法では、図6に示すように、液体原料供給シーケンスにおいて、液体原料の気化部31への1回の吐出動作における流量を、気化ガスの基板への1回の供給動作に対応する流量と同等になるように液体流量を制御

する場合について、すなわち 1 ステップ内で 1 回の吐出制御をする場合について説明した（第 1 実施例）。この場合、例えば、液体原料が気化しているときに、液体原料が触れる気化器 3 の内壁、特に気化容器 40 の内壁からは、気化熱が奪われ温度が下がり、気化効率が下がることもある。これを防止するために、例えば、図 7 に示すように、液体原料供給のシーケンスを変更し、液体原料の気化部 31 への 1 回の吐出動作における流量を、気化ガスのウェハへの 1 回の供給動作に対応する流量よりも少なくし、吐出回数により流量を制御するとよい（第 2 実施例）。このように液体原料の気化部への 1 回の吐出動作における流量を、反応物の基板への 1 回の供給動作に対応する流量よりも少なくし、1 ステップ内で複数に分けて吐出して、その吐出回数により流量を制御すると、1 回の供給動作期間中に液体原料が気化部へ吐出されない非吐出期間が形成されて、その期間中、低下した気化部の温度を回復させることができる。したがって、気化部の温度低下に起因して気化効率が下がることを防止できる。

#### 【0101】

なお、実施の形態と特許文献 1～3（従来例 1～3）との吐出方法の違いを示せば図 8 の通りである。実施の形態では、複数の反応物が間に非反応物の供給を挟んで交互に供給される ALD であるため、他の反応物や、非反応物が供給される時は、一の反応物の間欠的な供給が断たれるのに対して、従来例のものは、複数の反応物が混合されて連続的に供給される CVD ないし MOCVD であるため、反応物の間欠的な供給は断たれることはない。

#### 【0102】

なお、上述した実施の形態では、ALD 成膜のための反応ガスの高速導入のための反応ガス供給システムとして、反応ガスがリモートプラズマユニットを必要とする酸素  $O_2$  を扱う場合について説明したが、反応ガスの種類によっては、これとは異なる反応ガス供給システムを採用する必要がある。これを、オゾン  $O_3$  と水  $H_2O$  の例をとって説明する。

#### 【0103】

オゾンの場合は、反応ガス供給システムとして、図 15 のような構成を用いる。オゾン発生器 82 からは、配管 84 を介して常に一定の流量でオゾンが流れて

いる。配管 84 は、その下流で配管 85 とバイパスライン 86 とに分岐される。分岐した一方の配管 85 は処理室 1 を介してポンプ 90 に接続される。分岐した他方のバイパスライン 86 はオゾンキラー 83 を介してポンプ 90 に接続される。配管 85 には、上流から下流にかけて流量絞り 87、第 2 バルブ 89、保管容器 91、及び第 1 バルブ 88 が設けられる。配管 85、バイパスライン 86 は処理室 1 側の方からポンプ 90 で真空に引かれており、配管 85 に設けた第 1 バルブ 88、および第 2 バルブ 89 が開であれば、配管 85 に設けた流量絞り 87 により調整された流量で、オゾン  $O_3$  は主に処理室 1 側に流れるようになっている。オゾン  $O_3$  を処理室 1 に導入しない場合は、第 1 バルブ 88 を閉じる。保管容器 91 に、或る一定圧のオゾンが導入されると、オゾン  $O_3$  はバイパスライン 86 側へ流れ、オゾンキラー 83 を通って排気される。処理室 1 へのオゾン  $O_3$  の導入は、第 1 バルブ 88 を開き、第 2 バルブ 89 を閉じることにより行う。より高速な動作が必要な場合は、流量絞り 87 とオゾン発生器 82 からの流量とを調整し、第 2 バルブ 89 を不要とすることも可能である。また、保管容器 91 は配管で構成してもよい。

#### 【0104】

反応ガスが水  $H_2O$  の場合は、反応ガス供給システムとして、図 16 に示すような水容器 92 へ純水（脱イオン水）を充てんする。この水容器 92 に、水分を導出する第 1 配管 94 を挿入する。図 15 に示すシステムの配管 84 からオゾン発生器 82 を取り外し、配管 84 に第 1 配管 94 を接続することによって、水容器 92 をオゾン発生器 82 の代わりにシステムに接続する。第 1 配管 94 から蒸気圧に従い気化される水分をシステムに導入する。この際、図 16 (a) の第 2 配管 93 からキャリアガスとして  $He$  のような不活性ガスを流しても良い。また、図 16 (b) に示すように、第 2 配管 93 を容器 92 内の水中に挿入して、バブリングを行っても良い。

#### 【0105】

##### 【実施例】

次に、本発明を適用した ALD 法による成膜の実施例を示す。液体原料には、金属—配位子錯体前駆物質の、当該配位子がアルキル、アルコキシド、ハロゲン

、水素、アミド、イミド、アジ化物イオン、硝酸根、シクロペンタジニエル、カルボニル、並びにそれらのフッ素、酸素および窒素置換類似物からなる群より選ばれる組成物が選ばれる。反応ガスとしては、通常、水、酸素、アンモニアでよいが、時には何らかの方法で活性化されたラジカルやイオンの場合もある。また、反応ガスは、「反応」という言葉を使用するが、実際には「原料」と反応を起こさないが、「原料」の自己分解反応にエネルギーを与えるものでも良い。例えば、プラズマなどで活性化された希ガスや不活性ガスの場合もある。

#### 【0106】

ここでは、具体的な例として、「原料」には、 $\text{TMA}(\text{Al}(\text{CH}_3)_3)$ ：トリメチルアルミニウム)や、 $\text{TDEAHf}(\text{Hf}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4)$ ：テトラキスジエチルアミドハフニウム)を、「反応ガス」には、 $\text{O}_3$ （オゾン）を用い、それぞれ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （アルミナ）や $\text{HfO}_2$ （ハフニア：酸化ハフニウム）を成膜する。ここで、処理室の圧力は、 $100 \sim 1 \text{ Pa}$ を用いる。また、 $\text{Si}$  ウェハの温度は、原料ガスの自己分解温度の違いにより  $150 \sim 500^\circ\text{C}$  の範囲内を用いる。たとえば、 $\text{TMA}$  および  $\text{TDEAHf}$  では、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$  を用いる。

#### 【0107】

ここで、図6に示すように、この原料導入、パージ、反応ガス導入とパージの4ステップからなるサイクルを繰り返し成膜する。この場合、各々の1ステップの時間は、0.1秒から数秒とする。このとき、1サイクルあたりの成膜膜厚はウェハ温度により  $0.7 \sim 2 \text{ \AA}$  程度になる。このサイクルを繰り返して所定膜厚の薄膜を形成する。例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{HfO}_2$  をゲート絶縁膜やキャパシタ絶縁膜として用いる場合、数～数十サイクル繰り返して  $15 \sim 50 \text{ \AA}$  成膜する。

#### 【発明の効果】

本発明によれば、複数の反応物の供給工程を複数回繰り返すことにより基板を処理する際に、反応物である原料を無駄に捨てることなく、反応物の高速切換えが行え、基板処理のスループットを向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の半導体デバイスの製造方法を実施するための基板処理装置のブロック

構成図である。

【図 2】

実施の形態による気化器の縦断面図である。

【図 3】

コントローラ（制御装置）指示に応じた気化特性を示す従来例と実施の形態との比較説明図であり、（A）は従来例、（B）は実施の形態を示す。

【図 4】

実施の形態によるクラスタ型半導体製造装置で用いられる A L D 装置の全体構成図である。

【図 5】

実施の形態による A L D 装置の要部構成図である。

【図 6】

実施の形態による A L D 法の反応物供給シーケンス図である。

【図 7】

実施の形態による A L D 法の反応物供給シーケンス図である。

【図 8】

実施の形態と従来例との吐出方法を比較したタイミングチャートである。

【図 9】

実施の形態による弁体の開度をパラメータとして吐出流量と N<sub>2</sub> 圧送圧力との関係を測定した特性図である。

【図 10】

実施の形態による半導体デバイスの製造方法を実施するための基板処理装置のブロック構成図である。

【図 11】

実施の形態による反応ガス供給システムの構成図である。

【図 12】

実施の形態による反応ガス供給システムを考慮に入れた A L D 法の反応物供給シーケンス図である。

【図 13】

実施の形態による予備プラズマを起こすことが可能なりモートプラズマユニットの説明図である。

【図 14】

実施の形態による予備プラズマを起こす微小プラズマ発生器の概略構成図である。

【図 15】

実施の形態による反応ガス供給システムの構成図である。

【図 16】

実施の形態による反応ガス供給システムの要部図である。

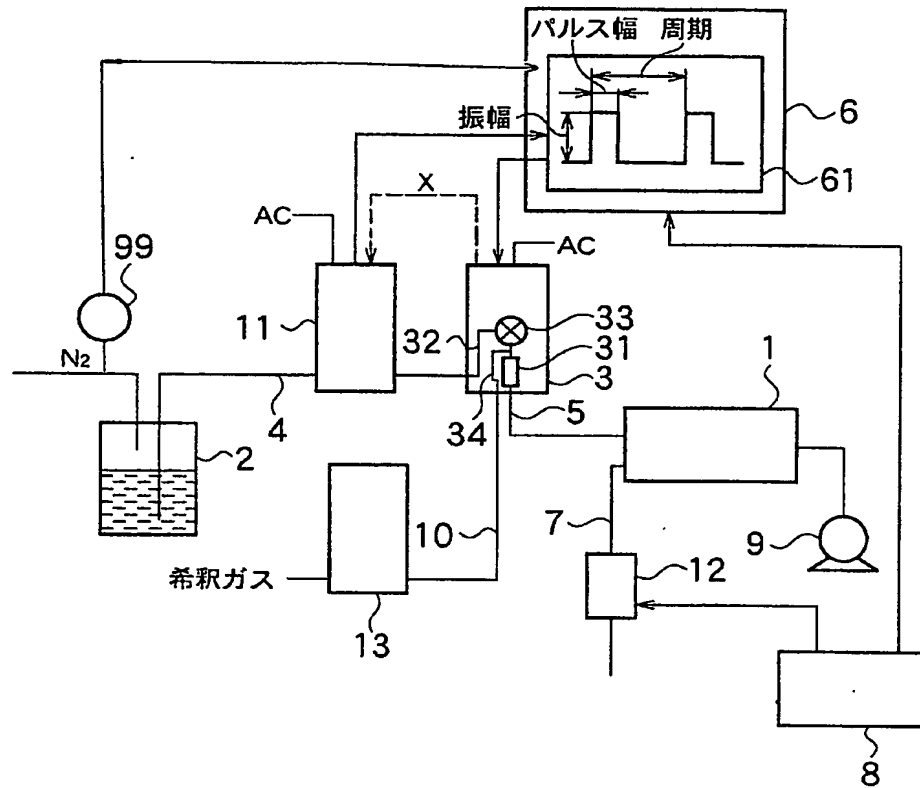
【符号の説明】

- 1 処理室
- 2 容器
- 3 気化器
- 4 液体原料供給管
- 5 原料ガス供給管
- 6 吐出駆動制御機構
- 7 供給管
- 8 制御手段
- 31 気化部

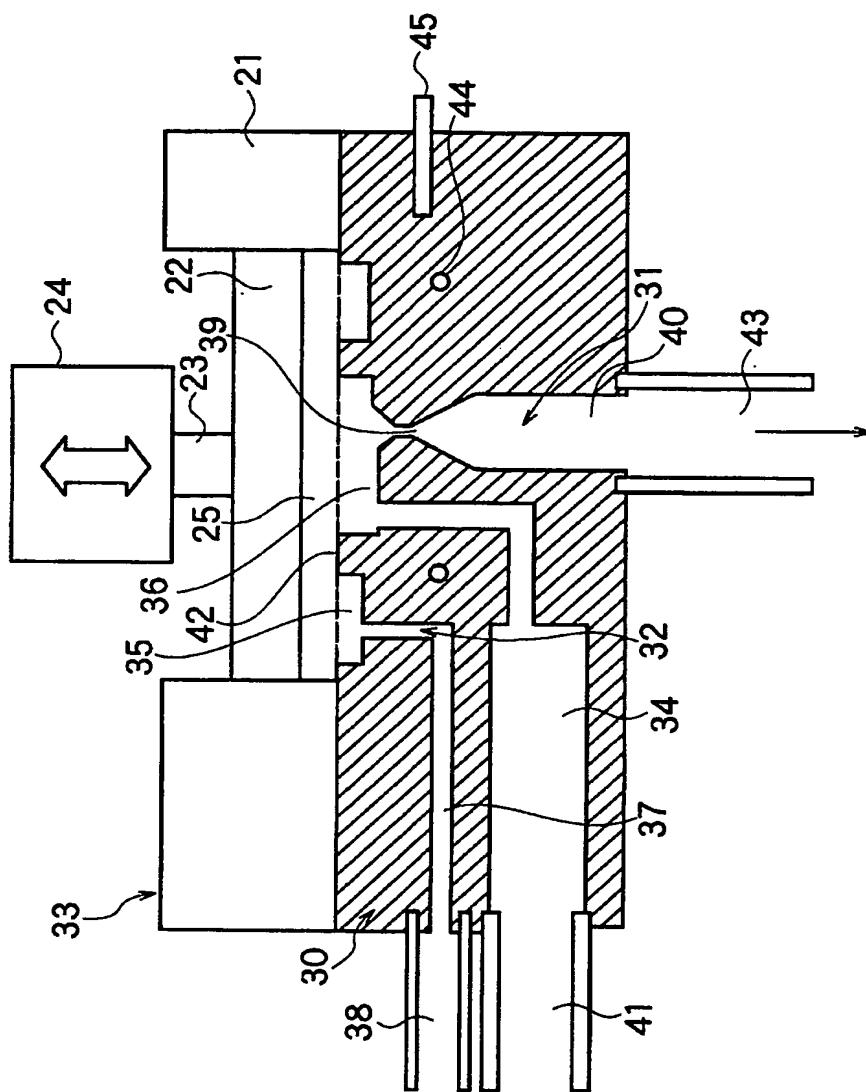
【書類名】

図面

【図 1】



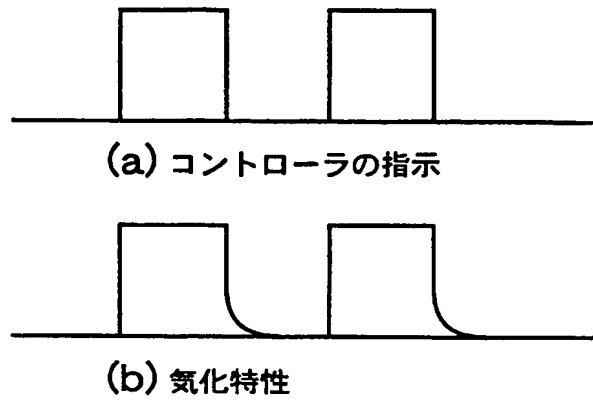
【図 2】



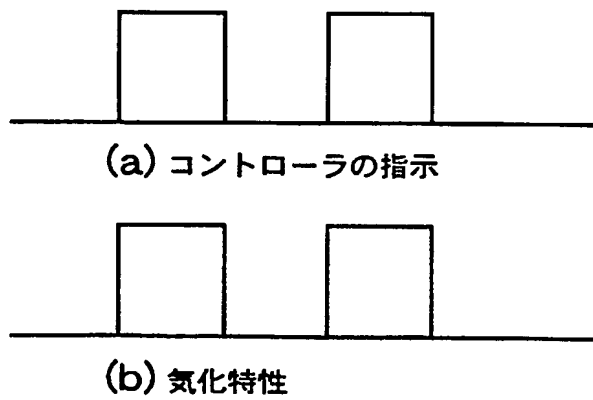


【図 3】

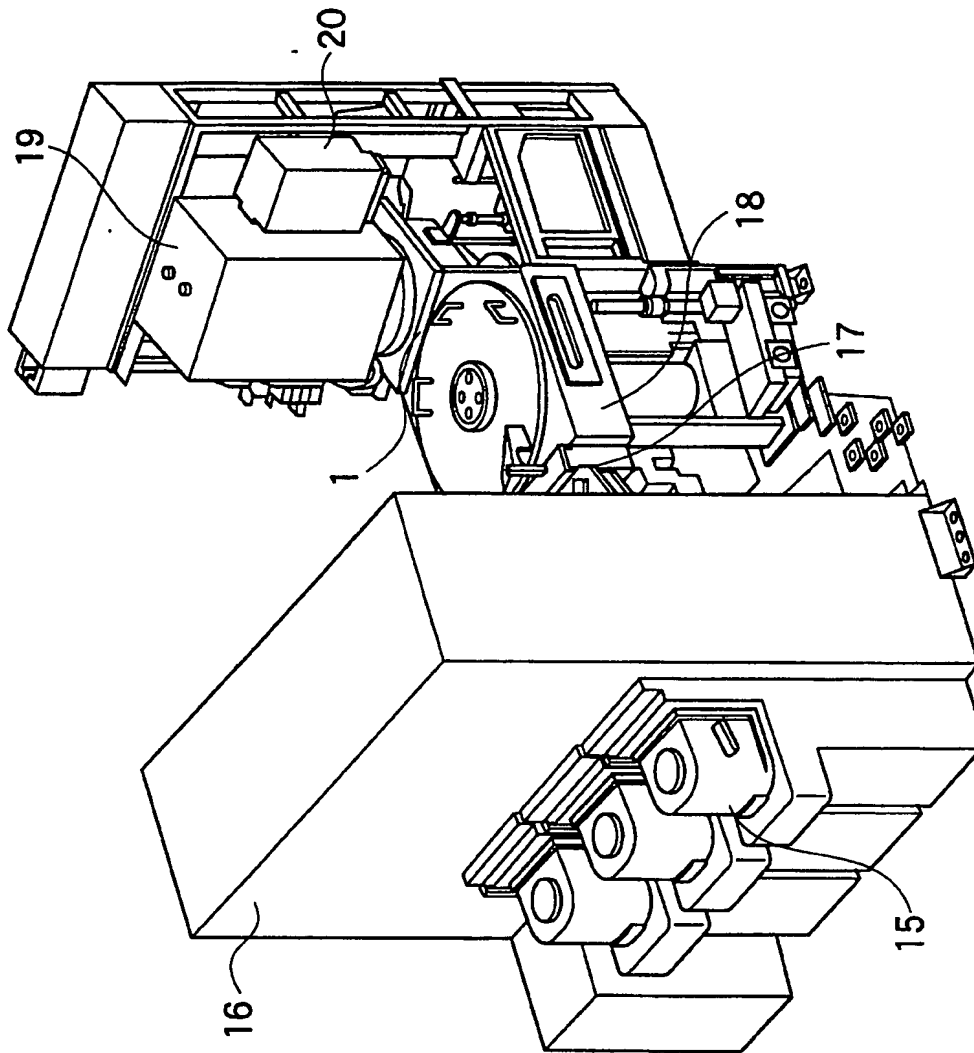
(A)



(B)

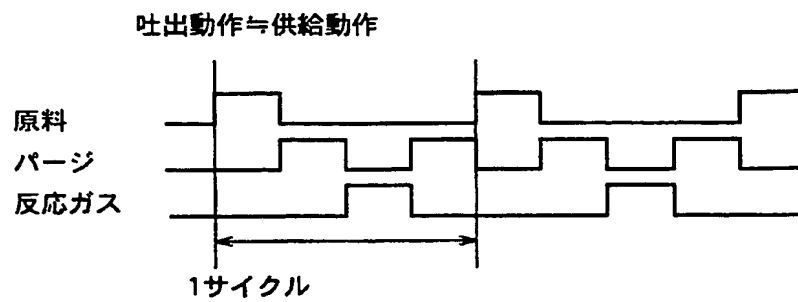


【図 4】

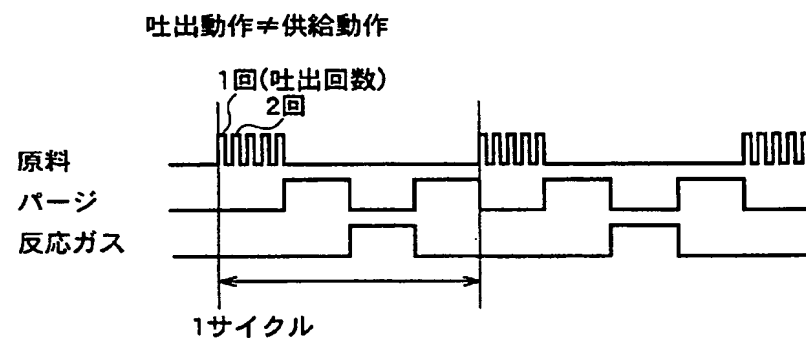




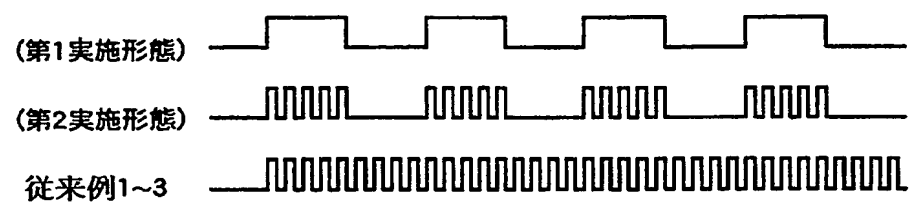
【図 6】



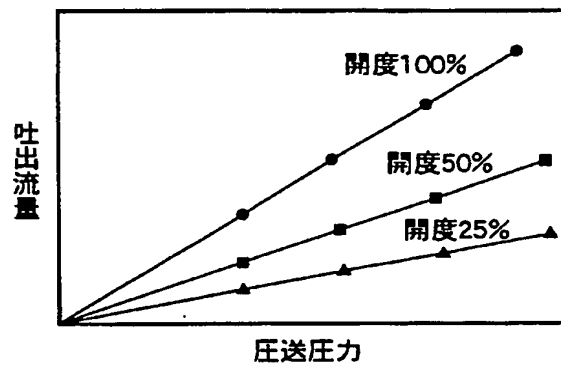
【図 7】



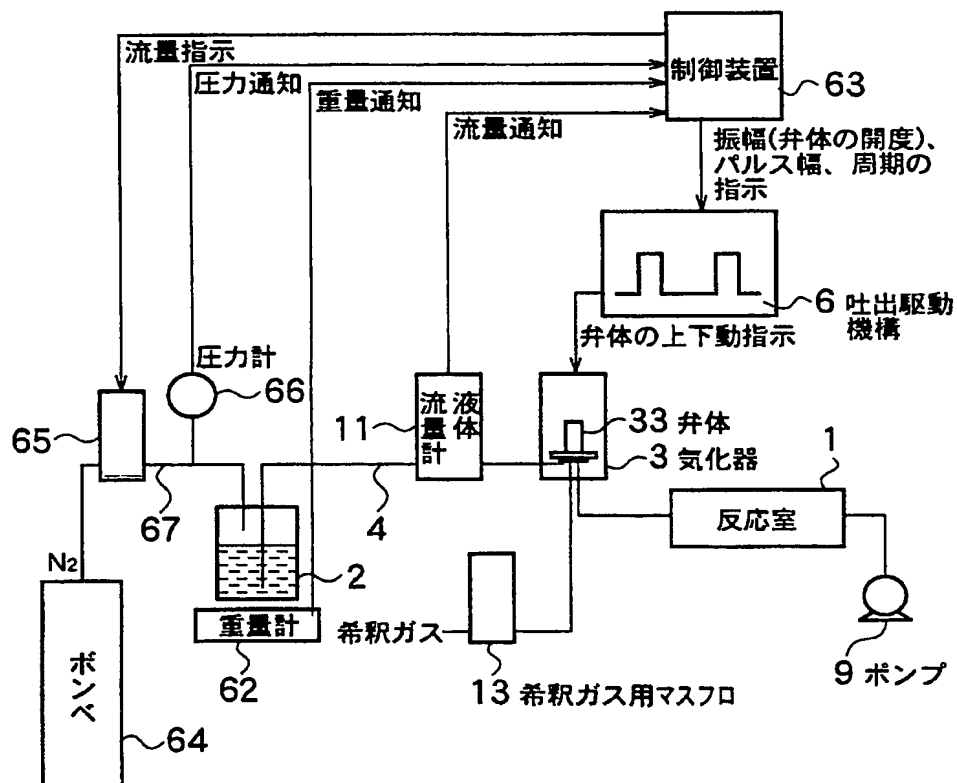
【図 8】



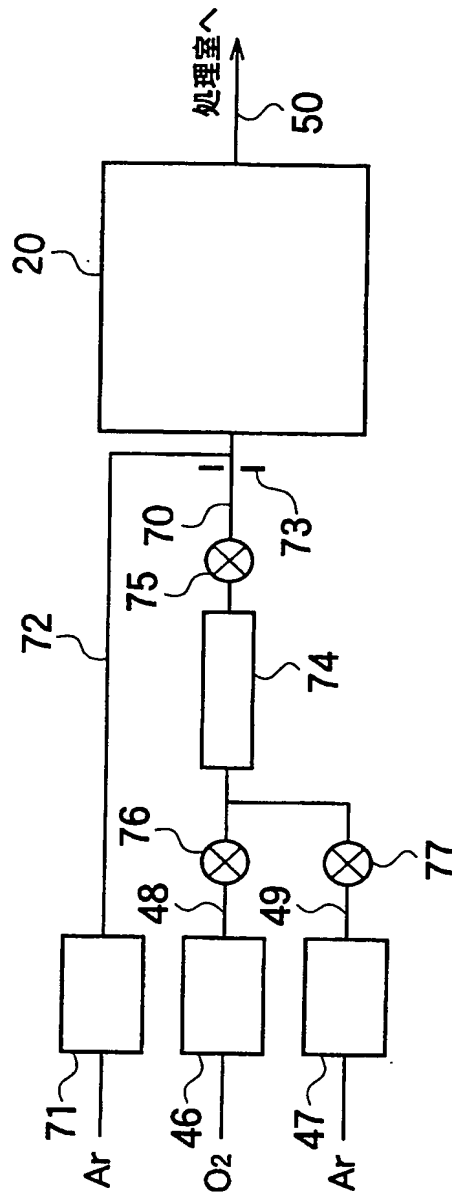
【図 9】



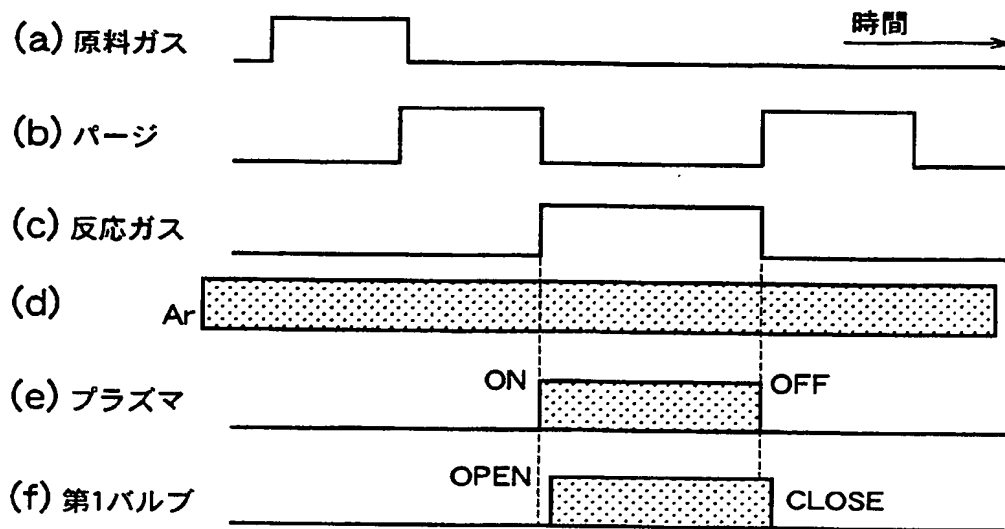
【図 10】



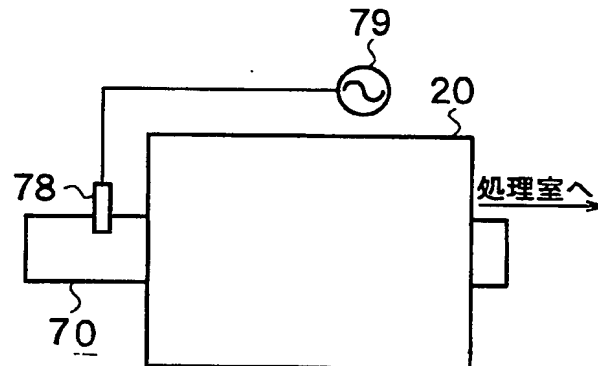
【図 11】



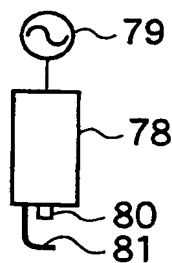
【図 1 2】



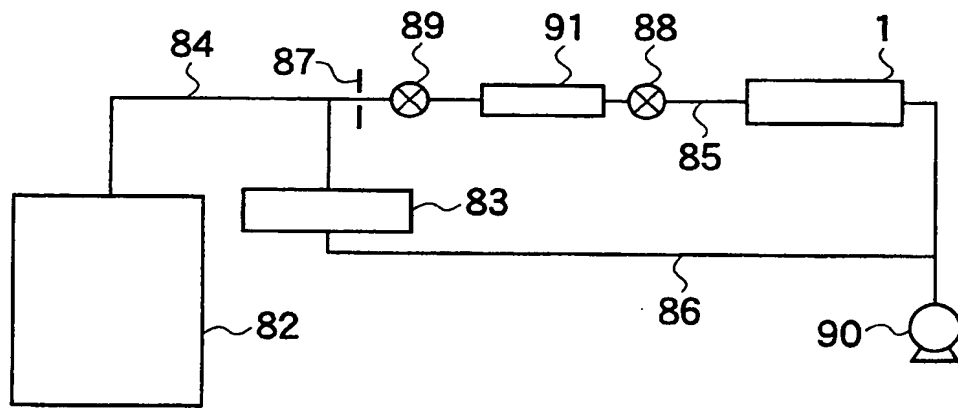
【図 1 3】



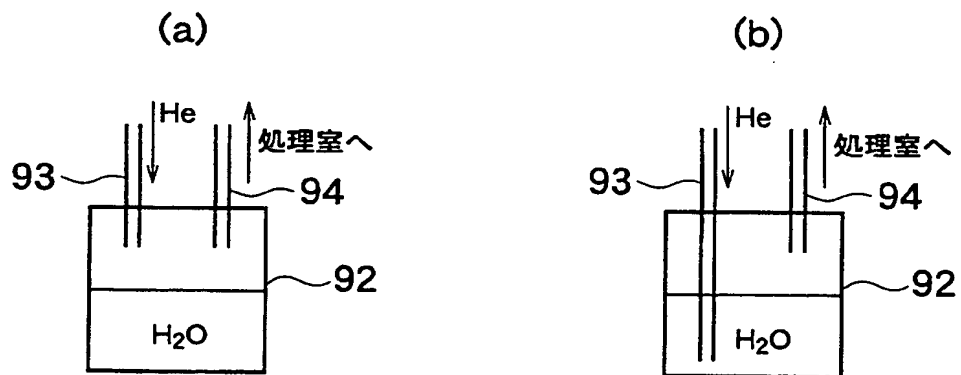
【図 1 4】



【図 15】



【図 16】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複数の反応物の供給工程を複数回繰り返すことにより基板を処理するものにおいて、反応物である原料を無駄に捨てることなく、基板処理のスループットを向上させる。

【解決手段】 基板処理装置は、反応物として液体原料を気化した原料ガスを含み、その原料ガスの処理室 1 内への供給と、その後に行う原料ガスとは異なる反応物の処理室 1 への供給を複数回繰り返すことにより、基板を処理するものである。液体原料の流量制御は吐出駆動制御機構 6 によって制御する。吐出駆動制御機構 6 は、気化器 3 内に一体的に組込まれた弁体 33 を制御することにより、気化器 3 や気化器 3 に接続される外部配管ではなく、気化器 3 中の気化部へ直接流れ込む液体原料の 1 回の吐出動作における流量を固定化し、液体原料を気化部 31 に間欠的に吐出させるようにする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 6 1 5 4
受付番号	5 0 2 0 1 6 4 1 9 9 3
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 14 年 10 月 30 日

次頁無

特願 2002-316154

出願人履歴情報

識別番号

[000001122]

1. 変更年月日

2001年 1月11日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中野区東中野三丁目14番20号

氏 名

株式会社日立国際電気